



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 100 04 321 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
C 08 G 77/388
D 06 M 15/643
// C08L 83/08

DE 100 04 321 A 1

⑯ Aktenzeichen: 100 04 321.6
⑯ Anmeldetag: 1. 2. 2000
⑯ Offenlegungstag: 9. 8. 2001

⑯ Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑯ Erfinder:
Meßner, Michael, Dipl.-Ing. (FH), 01665 Triebischthal,
DE; Beinert, Maria, 01612 Nünchritz, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

DE 33 40 708 A1
GB 10 06 729 A
WO 99 32 539 A1
WO 92 00 303 A1

"Methoden der organischen Chemie",
Houben-Weyl,
Bd. XI/2, 1958, S. 602-608;

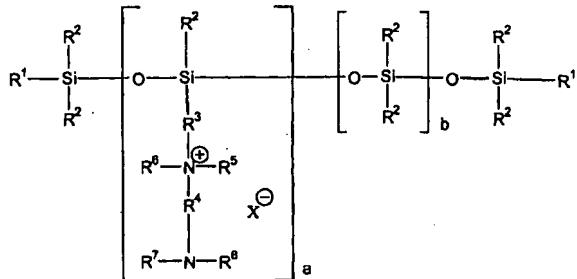
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Quarternäre Ammonium- und tertiäre Aminogruppen enthaltende Organosiliciumverbindungen, deren Herstellung und Verwendung

⑯ Organosiliciumverbindungen der Formel:

Rest R⁴-N(R⁸)-R⁷ mit der Maßgabe, daß R⁷ mit der Maßgabe, daß R⁸ nicht häufiger als viermal pro Seitenkette aufscheint.



mit

$$a + b = 25 \text{ bis } 900$$

$$a : b = 10 \text{ bis } 200$$

R¹ = Hydroxy, Alkoxy oder R²

R² = Alkyl bis C6, bevorzugt Methyl,

R³ = Alkylen mit mindestens 2 C-Atomen, bevorzugt 3 oder 4 C-Atome

R⁴ = gleich oder unabhängig voneinander Alkylen oder mit Heteroatomen unterbrochene Alkylengruppen mit mindestens 2 bevorzugt 2 bis 10 C-Atomen

R⁵, R⁶, R⁷ = Alkyl oder Alkylenrest unter der Maßgabe, daß die Gesamtanzahl der Alkylengruppen geradzahlig ist und jeweils zwei der Alkylengruppen zu Gruppen wie unter R⁴ beschrieben, kombiniert sind

R⁸ = gleich oder unabhängig voneinander R⁵ oder ein

DE 100 04 321 A 1

DE 100 04 321 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige quarternäre Ammoniumgruppen enthaltende Organosilicioumverbindungen, die durch polymeranaloge Umsetzung eines Halogenalkylgruppen tragenden Polyorganosilosans mit mindestens zwei tertären Aminstickstoffen tragenden Verbindung im Sinne einer nucleophilen Reaktion erhalten werden, und als Textilhilfsmittel einsetzbar sind.

Aus der Literatur sind Ammoniumgruppen tragende Siloxane schon lange bekannt, für die Herstellung werden hierbei verschiedene Wege beschrieben. Eine Syntheseroute, wie z. B. in der Patentanmeldung GB 2 201 433 A beschrieben, geht hierbei von epoxifunktionellen Siliconen aus, die durch eine Hydrosilylierungsreaktion von Si-H Gruppen tragenden Siloxanen mit einem eine Vinylgruppe tragenden Epoxid (z. B. Allylglycidether) erhalten werden, und setzt diese epoxifunktionellen Silicone mit Ammoniumsalzen tertärer Amine zu Ammoniumgruppen tragenden Siliconen um. Eine weitere Möglichkeit besteht darin zunächst ein Aminoalkylgruppen tragendes Siloxan herzustellen und dieses anschließend mit Alkylierungsmitteln zu quaternieren, wie dies beispielsweise in der EP-Anmeldung 0 436 359 A2 beschrieben wird.

Die Eignung Ammoniumgruppen tragender Siloxane für die Textilausrüstung ist ebenfalls schon beschrieben, z. B. in der Offenlegungsschrift DE 196 52 524 in der für die durch Alkylierung von klassischen Aminosiloxanen mit Alkylsulfonsäureestern erhaltenen Polyorganosilosane eine verbesserte Laufstabilität der Flotte, insbesondere bei pH-Werten > 7, reklamiert wird.

Die in der Textilveredelung heute als Weichmacher eingesetzten Aminosiloxane tragen in ihrem weit überwiegenden Anteil Aminoethylaminopropylseitengruppen oder Aminopropylseitengruppen. Diese in neutralisierter Form kationischen Seitengruppen richten sich auf der Faseroberfläche aus und erzeugen damit eine Orientierung des Siloxans auf der Faseroberfläche. Dies führt zu einem extrem weichen und angenehmen Griff damit behandelten textilen Substraten. Die Aminosiloxane werden üblicherweise in Form von Emulsionen aufgebracht. Dies stellt den letzten Arbeitsgang, die sogenannte Ausrüstung, bei der Erzeugung von textilen Flächengebilden dar und kann durch sogenannte Zwangsapplikation (z. B. im Foulard) oder aufgrund des kationischen Charakters der Aminosiloxane grundsätzlich auch im Ausziehverfahren geschehen. Nahezu alle während der Herstellung von textilen Flächengebilden, insbesondere bei der Veredelung von cellullosischen Materialien vorgenommenen Behandlungsschritte, wie z. B. das Mercerisieren, Bleichen und Färben, werden im stark alkalischen Milieu durchgeführt. Durch ungenügend sorgfältig durchgeführte Waschprozesse können Restmengen Alkalien auf dem Substrat verbleiben und während der nachfolgenden Veredelungsschritte in die Behandlungsbäder eingeschleppt werden. Trotz der üblicherweise den Ausrüstungsflotten zugesetzten sauren Puffersubstanzen zum Neutralisieren dieser Restalkalien, wie z. B. Essigsäure, kommt es immer wieder zu drastischem pH-Wertanstieg in der Behandlungsflotte. Insbesondere auf Anlagen mit wenig Behandlungsflotte, wie z. B. dem Foulard, kann dabei der pH-Wert in kürzester Zeit auf > 9 ansteigen.

Die bislang eingesetzten, oben beschriebenen primären und sekundären Aminogruppen enthaltenden Organopolysilosane liegen üblicherweise als gut dissoziierbare Ammoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren vor und werden bei pH-Werten > 7 in die freien Basen umgewandelt, wodurch die Emulsionen deutlich an Stabilität verlieren. Dies führt dann bei ungenügend abgesäuertem Textilgut und dadurch verursachten pH-Werten > 7 letztlich zur Koaleszenz der Emulsionströpfchen und deren Aufschwimmen als Ölträpfchen auf die Oberfläche der Behandlungsflotte. Dies kann die Ursache für nurmehr schwer entfernbare Siliconflecken auf dem Textil sein. Zur Behebung dieses Mangels wurde in der schon o. g. Offenlegungsschrift DE 196 52 524 der Einsatz von quaternierten Organopolysilosanen vorgeschlagen.

Ein weiterer Nachteil der heute in der Textilveredelung angewandten Aminosiloxane ist die drastisch verschlechterte Wiederbenetzbarmkeit von damit ausgerüstetem textilem Substrat. Dies ist in der Textilveredelungspraxis besonders störend insofern, daß einmal ausgerüstetes Textilgut nicht mehr überfärbt werden kann. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da Silicone aufgrund ihres niedrigen Brechungsexponenten eine starke farbvertiefende Wirkung zeigen und so zu Farbtonverschiebungen führen können. Auch bei Fehlfärbungen ist die schlechte Wiederbenetzbarmkeit von mit Siliconweichmachern behandelten Ware störend, da kaum mehr korrigiert werden kann. Darüber hinaus gibt es Artikel bei Konsumtextilien, für die zwar ein flauschig weicher Griff gewünscht wird, aber eine gute Wiederbenetzbarmkeit unbedingt erforderlich ist, z. B. Frottierwaren für Handtücher, Unterwäsche usw.

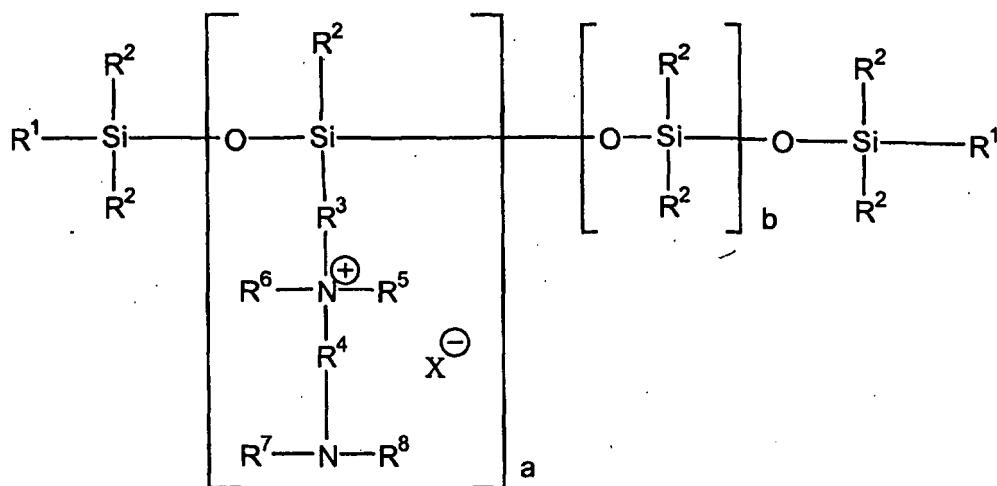
In der Offenlegungsschrift DE 38 02 622 werden mit Ammoniumgruppen terminierte lineare Polyorganosilosane als gut wiederbenetzbare Weichmachungsmittel für Textilien vorgeschlagen. Problematisch an diesen Verbindungen ist die schwere Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien und der daraus resultierende hohe Preis. Die in DE 38 02 622 als Ausgangsstoffe beschriebenen α,ω -Bis-(Propylglycidether)-funktionellen Siloxane werden durch Hydrosilylierung von Allylglycidether mit α,ω -Si-H funktionellem Siloxan gewonnen, das aufgrund der schlechten Verfügbarkeit des Ausgangsstoffs Dimethylmonohydridomonochlorsilan und seiner schwierigen Handhabung (D. Wewers, Silicone Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen, 1989, S. 83) unverhältnismäßig teuer ist.

Aufgabe der Erfindung war es nun ein günstiges Herstellungsverfahren für neuartige Organopolysilosane zu entwickeln, die neben einem guten Weichgriff der damit ausgerüsteten Textilien auch eine hohe Stabilität gegenüber pH-Wertschwankungen in der Ausrüstungsflotte aufweisen und darüber hinaus damit behandelten textilen Flächengebilden eine gute Wiederbenetzbarmkeit verleihen.

Die Aufgabe wurde durch die Synthese neuartiger Organosilosane erreicht, die insbesondere erst durch ein speziell entwickeltes Herstellungsverfahren zugänglich wurden. Hierzu wurden im ersten Schritt Organopolysilosane mit Halogenalkylseitenketten hergestellt und diese mit Oligoaminen, welche mindestens zwei tertäre Aminstickstoffe enthalten, in einer polymeranalogen Nucleophilen Substitution umgesetzt.

Gegenstand der Erfindung sind Organosilicioumverbindungen der allgemeinen Formel

65



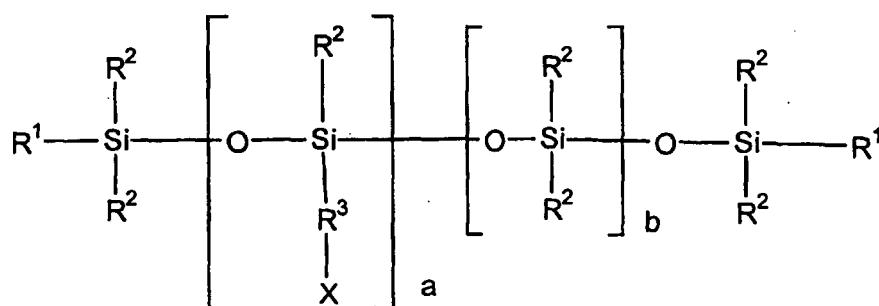
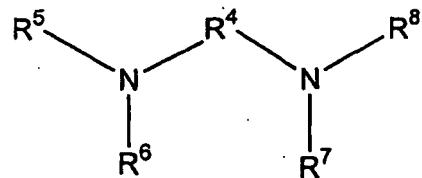
mit

 $a + b = 25$ bis 900 $a : b = 10$ bis 200 R^1 = Hydroxy, Alkoxy oder R^2 R^2 = Alkyl bis C₆, bevorzugt Methyl, R^3 = Alkylen mit mindestens 2 C-Atomen, bevorzugt 3 oder 4 C-Atome R^4 = gleich oder unabhängig voneinander Alkylen oder mit Heteroatomen unterbrochene Alkylengruppen mit mindestens 1 bevorzugt 2 bis 10 C-Atomen R^5, R^6, R^7 = Alkyl oder Alkylenrest unter der Maßgabe, daß die Gesamtanzahl der Alkylengruppen geradzahlig ist und jeweils zwei der Alkylengruppen zu Gruppen wie unter R^4 beschrieben, kombiniert sind R^8 = gleich oder unabhängig voneinander R^5 oder ein Rest $R^4-N(R^8)-R^7$ mit der Maßgabe, daß R^8 nicht häufiger als viermal pro Seitenkette aufscheint.

Obwohl in der obengenannten Formel nicht explizit angegeben, sollen die durch Mehrfachalkylierung am eingesetzten Amin zwangsläufig mitentstehenden verbrückten di- und oligoquaternären Verbindungen, mit umfaßt werden.

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen hergestellt, indem Halogenalkylgruppen tragende Siloxane wie z. B.

wobei a, b, R^1 , R^2 und R^3 die jeweils oben genannte Bedeutung haben und X = Chlor, Brom oder Iod ist, mit mindestens zwei tertiäre Stickstoffe enthaltenden Aminen der Formelmit R^4, R^5, R^6, R^7 und R^8 jeweils gleich der jeweils oben genannten Bedeutung umgesetzt werden.Diese Verbindungen verfügen über mindestens zwei tertiäre Aminstickstoffe, wovon mindestens ein Stickstoff mit der Chlorpropylgruppe im Sinne einer nucleophilen Substitution zu einem quaternären Ammoniumsalz reagiert. Amine, die dieser allgemeinen Formel entsprechen, sind zum Beispiel N,N,N',N'-1,2-Tetramethylethylendiamin ($(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$), N,N,N',N'-1,3-Tetramethylpropylenediamin ($(CH_3)_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2$), Diazabicyclooctan

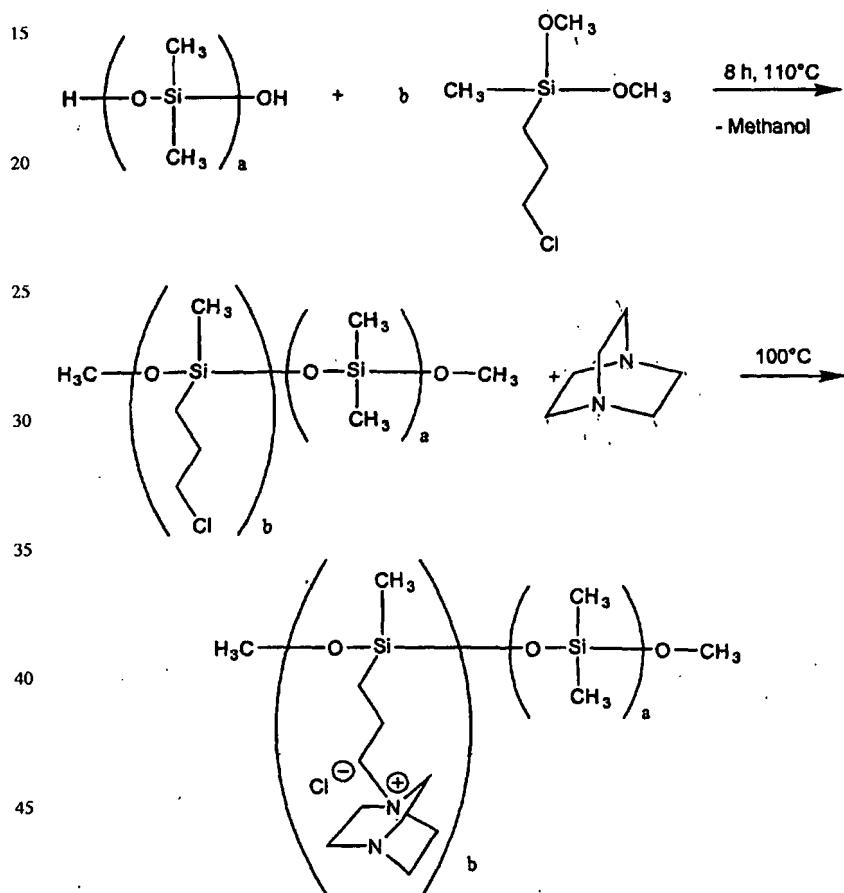
DE 100 04 321 A 1

$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}, \text{N}, \text{N}, \text{N}$ -Dimethylaminoethyl-N-Methylpiperazin ($\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$, Hexamethylenetetramin, Pentamethyldiethylentriamin ($\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Tris(3-dimethylamino)propylamin ($(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3)_3\text{N}$, Dimorpholinodiyethylether ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, N,N,N',N'-Tetramethyl-p-Diaminobenzol.

- 5 Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in An- oder Abwesenheit von Katalysatoren durchgeführt werden. Falls bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Chloralkylgruppen-haltige Siloxane eingesetzt werden, ist die Verwendung einer die nucleophile Substitutionsreaktion beschleunigenden Verbindung bevorzugt. Bevorzugt handelt es sich bei solchen Verbindungen um Bromid oder Iodid freisetzende Verbindungen.

10 Falls bei der erfindungsgemäßen Umsetzung die nucleophile Substitutionsreaktion beschleunigende Verbindungen eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt um Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

Als erläuterndes Beispiel für diese Reaktionsabfolge sei die vollständige Synthesereaktion einer Modifizierung mit Diazabicyclooctan skizziert:



- 50 Die nach der oben skizzierten Synthese gewonnenen Siliconöle können nun mit dem im Stand der Technik beschriebenen Verfahren, wie Scher- oder Phaseninversionsemulgierung bzw. im Heizverfahren, emulgiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei Temperaturen von 10 bis 200°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 80 bis 170°C, insbesondere bei 90 bis 150°C, und vorzugsweise bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa, durchgeführt.

- 55 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Aminkomponente der Edukte bevorzugt im Überschuss eingesetzt, da dies häufig eine Reaktionsbeschleunigung zur Folge hat.

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher Aminogruppen enthaltende Siloxane eingesetzt wurden. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen für die Ausrüstung von faserhaltigen oder absorptiven Substraten, bevorzugt Textilien, eingesetzt. Dabei werden die erfindungsgemäßen Siloxane insbesondere in Form von Zubereitungen, wie etwa Emulsionen und Lösungen, eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Emulsionen können nach allen bisher bekannten Verfahren hergestellt werden.

Synthesebeispiele

Beispiel S1

In einen 250 ml Dreihalskolben wurden 100 g Dimethyldichlorsilan-Hydrolysat mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von HO-((CH₃)₂SiO)₅₃-H (0,0253 mol) und 5,0 g Dimethoxymethylchloropropylsilan (0,0274 mol) eingewor-

DE 100 04 321 A 1

gen und der Kolben mit Rückflußkühler, Thermometer und Rührer ausgerüstet. Die Mischung wurde unter Röhren auf 110°C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abrotieren der flüchtigen Anteile (2 h, 150°C, 15 mbar) wird ein klares, farbloses Öl mit einer Viskosität von 254 mPa · s bei 25°C erhalten.

Beispiel S2

5

50 Gramm des aus Beispiel S1 erhaltenen Siliconöls werden in einem mit Rührer und Thermometer ausgerüsteten 100 ml Dreihalskolben mit 4,6 g Diazabicyclooctan versetzt und die Mischung für 15 Stunden bei 120°C gehalten. In dieser Zeit sank die mit alkoholischer Salzsäure titrierte Aminzahl von ursprünglich 0,77 mmol/g auf 0,52 mmol/g. Zu dieser Mischung wurde nach der Reaktionsdauer 20 ml Toluol gegeben und dieses zusammen mit dem überschüssigen Diazabicyclooctan bei 100°C im Vakuum ausgetrieben. Es wurde ein schwach gelbes, leicht trübes Öl mit einer Viskosität von 743 mPa · s erhalten.

10

Beispiel S3

15

50 Gramm des mit Trimethylsilylgruppen abgestoppten, Chlorpropylseitenketten enthaltenden Siliconöls der Viskosität 400 mPa · s und 2 mol-% Chlorpropylmethyldisiloxan-Gruppen werden in einem mit Rührer und Thermometer ausgerüsteten 100 ml Dreihalskolben mit 1,7 g Diazabicyclooctan versetzt und die Mischung für 15 Stunden bei 120°C gehalten. In dieser Zeit sank die mit alkoholischer Salzsäure titrierte Aminzahl von ursprünglich 0,32 mmol/g auf unter 0,05 mmol/g. Zu dieser Mischung wurde nach der Reaktionsdauer 20 ml Toluol gegeben und dieses zusammen mit dem überschüssigen Diazabicyclooctan bei 100°C im Vakuum ausgetrieben. Es wurde ein schwach gelbes, leicht trübes Öl mit einer Viskosität von 578 mPa · s erhalten.

20

Beispiel S4

25

50 Gramm des Öls aus Beispiel S1 werden analog zu Beispiel S2 mit 7,0 g N,N-Dimethylaminoethyl-N'-methylpiperazin umgesetzt. Es wird ein braunes, leicht trübes Öl mit 812 mPa · s bei 25°C erhalten.

30

Beispiel S5

50 Gramm des Öls aus Beispiel S1 werden analog zu Beispiel S2 mit 7,0 g N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin umgesetzt. Es wird ein braunes, leicht trübes Öl mit 794 mPa · s bei 25°C erhalten.

35

Beispiel S6

Die Reaktion gemäß Beispiel S2 wird bei 90°C wiederholt, jedoch unter Zusatz von 0,1 g Tetrabutylammoniumbromid. Hierbei wird der vollständige Umsatz schon nach zehn Stunden erreicht.

40

Vergleichsbeispiel S7 (nicht erfindungsgemäß)

In einen Kolben werden 9,1 g Dimethoxymethyl-chlorpropylsilan, 5,6 g Diazabicyclooctan und 50 g Toluol eingewogen und diese Mischung auf 90°C erwärmt. Nach wenigen Minuten beginnt ein weißer Niederschlag auszufallen. Die Temperatur wird fünf Stunden gehalten, es wird eine weiße Suspension erhalten. Die NMR-Analyse des durch abnutzenden Produkts ergab die Struktur $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NCl}^-$. Von diesem Produkt wurden 8,0 g analog Beispiel S1 mit Dimethyldichlorsilan-Hydrolysat umgesetzt. Selbst nach zwanzig Stunden Reaktionszeit bei 110°C wurde kein homogenes Produkt erhalten.

45

Vergleichsbeispiel S8 (nicht erfindungsgemäß)

50

Das Beispiel S2 wurde mit 4,1 g N-Methylpiperazin anstelle Diazabicyclooctan wiederholt, schon nach fünfzehn Minuten tritt eine deutliche Trübung der Reaktionsmischung ein, nach weiteren sechs Stunden ist eine stark inhomogene Mischung entstanden.

55

Vergleichsbeispiel S9 (nicht erfindungsgemäß)

Das Beispiel S2 wurde mit 4,2 g Triethylamin anstelle Diazabicyclooctan bei einer Temperatur von 100°C über mit einer Reaktionszeit von 20 h wiederholt. Das erhaltene Produkt ist farblos und klar und weist eine Viskosität von 519 mPa · s auf.

55

Emulgierbeispiele

60

Beispiel E1

15 g des Produkts aus Beispiel S2 werden mit jeweils 5 g Isotridecylethoxylat mit durchschnittlich 6 Ethylenoxideinheiten und Isotridecylethoxylat mit durchschnittlich 10 Ethylenoxideinheiten, 10 g Diethyenglykolmonobutylether und 0,5 g Essigsäure versetzt und unter Röhren langsam 64,5 g entmineralisiertes Wasser zugegeben. Es resultiert eine klare, schwach gelb gefärbte Mikroemulsion.

65

DE 100 04 321 A 1

Beispiel E2

15 g des Produkts aus Beispiel S2 werden mit jeweils 5 g Isotridecylethoxylat mit durchschnittlich 6 Ethylenoxideinheiten und Isotridecylethoxylat mit durchschnittlich 10 Ethylenoxideinheiten, 10 g Isopropanol, 64,5 g entmineralisiertem Wasser und 0,5 g Essigsäure versetzt und unter Rühren langsam auf 70°C erwärmt. Die hierbei entstehende weiße Emulsion klart beim Abkühlen auf Raumtemperatur zuschends auf.

Beispiel E3

10 200 g des Produkts aus Beispiel S3 werden mit 75 g Alykylphenoletthoxylat mit durchschnittlich zehn Ethylenoxideinheiten vermischt und unter Einwirkung eines Turrax-Mischers bei 2000 1/min langsam 725 g Wasser eingearbeitet. Nachdem alles Wasser zugegeben wurde, erhält man eine weiße, dünnflüssige Emulsion.

Beispiel E4

15 200 g des Produkts aus Beispiel S4 werden mit 75 g Alykylphenoletthoxylat mit durchschnittlich zehn Ethylenoxideinheiten vermischt und unter Einwirkung eines Turrax-Mischers bei 2000 1/min langsam 725 g Wasser eingearbeitet. Nachdem alles Wasser zugegeben wurde, erhält man eine weiße, dünnflüssige Emulsion.

Vergleichsbeispiel E5 (nicht erfundungsgemäß)

20 15 g eines Siloxanes mit Methoxy-Endgruppen und Aminoethylaminopropyl-Seitenketten (0,84 Gew.-% Stickstoff; Viskosität bei 25°C: 1000 mPa · s) wurden mit 10 g eines Isotridecylethoxylpolyethylenglykoles mit durchschnittlich sieben Ethylenoxideinheiten, 1 g Essigsäure (100 Gew.-%) und 15 g Isopropanol solange verrührt, bis eine klare Mischung erhalten wurde. Anschließend wurden insgesamt 69,5 g Wasser in kleinen Portionen unter Rühren in das Gemisch gegeben. Es wurden eine klare bis leicht blaustichige Mikroemulsion erhalten.

Vergleichsbeispiel E6 (nicht erfundungsgemäß)

25 30 200 g des Produkts aus Vergleichsbeispiel S9 werden mit 75 g Alykylphenoletthoxylat mit durchschnittlich zehn Ethylenoxideinheiten vermischt und unter Einwirkung eines Turrax-Mischers bei 2000 1/min langsam 725 g Wasser eingearbeitet. Nachdem alles Wasser zugegeben wurde, erhält man eine weiße, dünnflüssige Emulsion.

Ausrüstungsbeispiele

35 Foulardverfahren – Beispiele A1 bis A3 und Vergleichsbeispiele A4 bis A6

Verwendet wurde eine gebleichte, unausgerüstete Baumwollfrotteeware mit 400 g/m² für die Bestimmungen von Weichgriff, Wassereinsinkzeit (Hydrophilie) und Weißgrad.

40 Der Stoff wurde mit der jeweiligen Flotte getränkt, mit einem Zweiwalzenfoulard auf 80% Flottenaufnahme abgequetscht und bei 120°C während 10 Minuten getrocknet. Anschließend lag die ausgerüstete Ware acht Stunden im Klimaraum bei einer Temperatur von 23°C und einer Luftfeuchtigkeit von 50% aus.

In Tabelle 1 sind für die Beispiele A1 bis A3 und die Vergleichsbeispiele A4 bis A6 die verwendeten Produkte und die Ergebnisse des mittels Foulardverfahren ausgerüsteten Stoffs zusammengestellt.

45 Tabelle 1

Ausrüstung im Foulardverfahren auf weißer Baumwollfrotteeware

Ausrüstungsmuster	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Emulsion E1	20 g/l					
Emulsion E3		15 g/l				
Emulsion E4			15 g/l			
Emulsion E5 (Vergleich)				20 g/l		
Emulsion E6 (Vergleich)					15 g/l	
Essigsäure 100 %	0,5 g/l					
Griffnote	3,7	3,2	4,6	6	2,2	1
Wassereinsinkzeit in Sekunden	4,5	6,2	2,3	>180	37	0
Weißgrad nach Ganz	186	191	187	173	189	186

65

DE 100 04 321 A 1

Tabelle 2

Ausrüstung im Foulardverfahren auf weißer Baumwollfrotteeware

Flotte	1	2	3	4	5
Emulsion E1	20 g/l				
Emulsion E3		15 g/l			
Emulsion E4			15 g/l		
Emulsion E5 (Vergleich)				20 g/l	
Emulsion E6 (Vergleich)					15 g/l
Bewertung der Alkalistabilität	1	2	2	4	2

5

10

15

V. Bestimmungsmethoden für die Ergebnisse der Anwendungsbeispiele

Bestimmung des Weichgriff (Griffbewertung)

Da der Weichgriff von Textilien stark dem subjektiven Empfinden der Testpersonen unterliegt, kann nur eine Standardisierung der Randbedingungen, nicht aber der Bewertung erreicht werden. Um trotzdem eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden die ausgerüsteten Muster hinsichtlich ihres Weichgriffs beurteilt und in eine Rangfolge gebracht. Dazu wurden von 10 Personen in Abhängigkeit der Anzahl n der getesteten Muster 1 bis n Punkten vergeben, wobei n Punkte für das weichste Muster und 1 Punkt für das am wenigsten weiche Muster vergeben wurden. In den Tabellen sind die Durchschnittswerte der jeweils auf die einzelnen Muster entfallenen Punkte angegeben.

20

25

Bestimmung der Wassereinsinkzeit

Das ausgerüstete Muster wurde nach der Ausrüstung acht Stunden zur Akklimatisierung in einem Klimaraum bei einer Temperatur von 23°C und einer Luftfeuchtigkeit von 50% gelagert, dann wurde ein Tropfen entionisiertes Wasser auf die Stoffoberfläche gegeben und die Zeit bestimmt bis der Wassertropfen vom Stoff aufgesaugt war, längstens jedoch drei Minuten. Es wurden fünf Bestimmungen durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

30

35

Bestimmung der Flottenstabilität

Um die Stabilität von Organopolysiloxanemulsionen gegen Alkalien in Ausrüstungsfritten zu prüfen wurde der folgende Test durchgeführt:

Es wurden die Flotten entsprechend der angegebenen Rezeptur in einem 1000 ml Becherglas angesetzt und mit Natriumhydroxidlösung (10 Gew.-%) auf pH-Wert 10 eingestellt. Anschließend wurde die Flotte zwanzig Minuten mit einem Flügelräher bei zweitausend Umdrehungen pro Minute gerührt. Nach dem Ablauf dieser Zeit stellte man den Rührer ab, ließ den entstandenen Schaum zerfallen und beurteilte die Flüssigkeitsoberfläche hinsichtlich Abscheidungen nach weiteren fünfzehn Minuten.

40

- 1 keinerlei Abscheidungen oder Trübung
- 2 Trübung der Flotte hat sich verstärkt
- 3 Ölfilm ist auf der Oberfläche sichtbar
- 4 Öltropfen und Abscheidungen sind sichtbar

45

Bei den Emulsionen, die Abscheidungen oder einen Ölfilm aufweisen, besteht in der Textilveredelungspraxis die Gefahr, daß es beim Einschleppen von Alkalien in die Ausrüstungsfritte zu einer Zerstörung der Emulsion kommt und dies zu Walzenbelägen und Flecken auf der Ware führt.

50

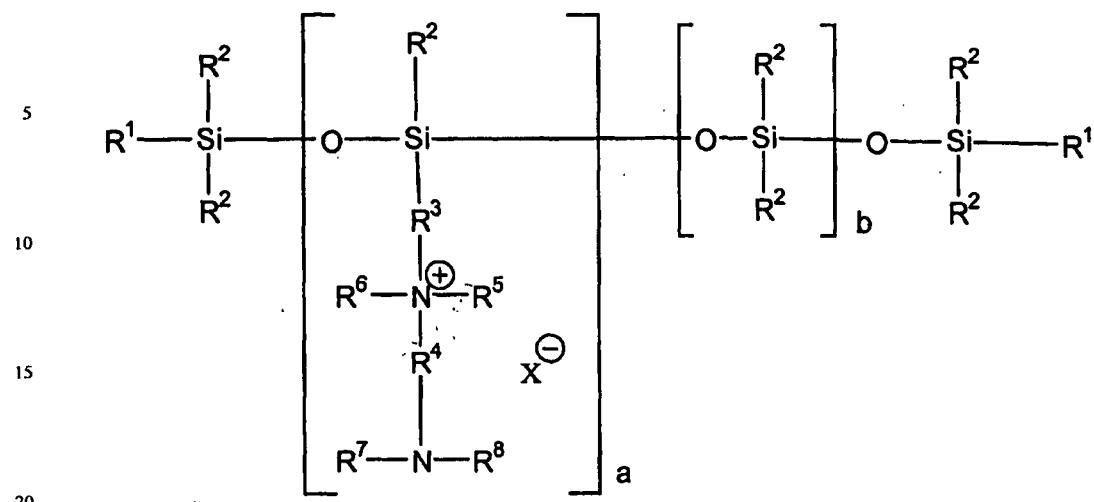
Patentansprüche

1. Organosiliciumverbindungen der Formel:

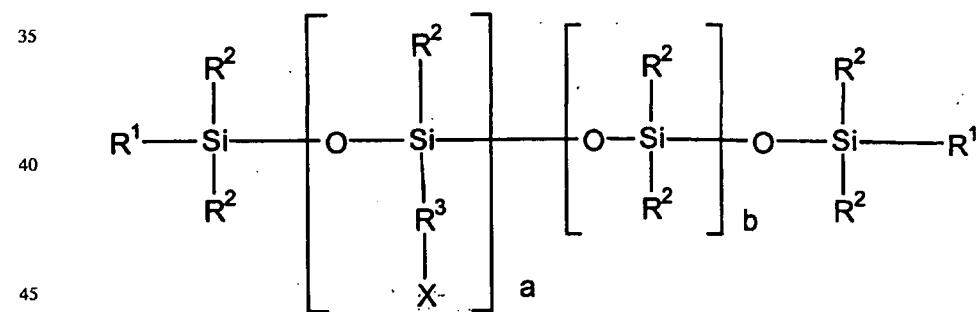
55

60

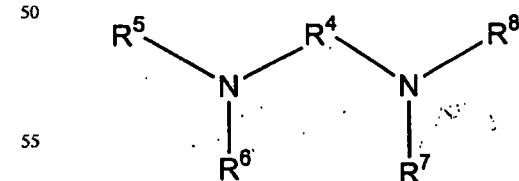
65



20 mit
 $a + b = 25$ bis 900
 $a : b = 10$ bis 200
25 R^1 = Hydroxy, Alkoxy oder R^2R^2 = Alkyl bis C6, bevorzugt Methyl,
 R^3 = Alkylen mit mindestens 2 C-Atomen, bevorzugt 3 oder 4 C-Atome
 R^4 = gleich oder unabhängig voneinander Alkylen oder mit Heteroatomen unterbrochene Alkylengruppen mit mindestens 2 bevorzugt 2 bis 10 C-Atomen
30 R^5, R^6, R^7 = Alkyl oder Alkylenrest unter der Maßgabe, daß die Gesamtanzahl der Alkylengruppen geradzahlig ist und jeweils zwei der Alkylengruppen zu Gruppen wie unter R^4 beschrieben, kombiniert sind
 R^8 = gleich oder unabhängig voneinander R^5 oder ein Rest $R^4-N(R^8)-R^7$ mit der Maßgabe, daß R^8 nicht häufiger als viermal pro Seitenkette aufscheint.
2. Verfahren zur Herstellung quaternisierte Gruppen enthaltender Organosiliciumverbindungen gemäß Anspruch 1, indem Halogenalkylgruppen-haltige Siloxane nach der Formel



wobei R¹, R² und R³ jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und X gleich Chlor, Brom oder Iod ist, mit mindestens zwei tertiäre Stickstoffe enthaltenden Aminen der Formel



mit R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ jeweils gleich der in Anspruch 1 genannten Bedeutung umgesetzt werden.

mit K₁, K₂, K₃ und K₄ jeweils gleich der in Anspruch 1 genannten Bedeutung eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Fall von X gleich Chlor eine die nucleophile Substitutionsreaktion beschleunigende Verbindung zugesetzt wird.

4. Zubereitungen enthaltend mindestens eine Organosiliciumverbindung gemäß Anspruch 1.

5. Verwendung von Zubereitungen gemäß Anspruch 4 auf faserhaltigen oder absorptiven Substraten.

6. Anwendung von Zubereitungen gemäß Anspruch 4 zur Weichgriffausrüstung auf Textilen.